Bis[μ -methyl-1.3-dimethyl- h^3 -allyl-nickel] Struktur und Bindungsverhältnisse eines Alkyl-verbrückten Ni-Ni-Systems

Bis[μ -methyl-1.3-dimethyl- h^3 -allyl-nickel]
The Bonding in an Alkyl-Bridged Ni-Ni System

Carl Krüger und Janine C. Sekutowski*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
und

Heinz Berke** und Roald Hoffmann

Department of Chemistry, Cornell University Ithaca, N. Y. 14853 U. S. A.

Z. Naturforsch. **33b**, 1110–1115 (1978); eingegangen am 12. Juli 1978

Multi-center Bonds, Ni-Ni Bond, π -Allyl-nickel Compounds, MO Analysis

The crystal structure of the diamagnetic title compound (**1**), $a = 9.9594(9)$, $b = 9.3895(7)$, $c = 14.8434(8)$, $\beta = 95.112(5)$ is described. Two co-ordinatively square planar nickel atoms each carrying a h^3 -C₅H₉ group are linked together by two methyl bridges, with the h^3 -C₅H₉ groups lying cisoid about the two nickel atoms. The molecule is folded about its centre so that the Ni-Ni distance is only 2.371, indicating a strong interaction within the unsaturated metal system. The bridging methyl groups form novel, slightly unsymmetrical two electron – three centre bonding systems. The electronic structure of **1** is analysed by MO methods. The nature of the nickel-nickel interaction as well as the stabilising factors of these unsaturated systems are explained. A discussion centred about one low energy LUMO leads to conclusions about structural features and the reactivity of this class of compounds.

Die *dimere* Natur der 1966 von Bogdanović, Bönemann und Wilke [1] erstmals beschriebenen, thermisch recht labilen π -Allyl-Nickel-Alkyle wurde später anhand spektroskopischer Untersuchungen zahlreicher alkylsubstituierter Derivate erkannt [2]. Im Hinblick auf die zentrale Stellung übergangsmetallorganischer σ - π -Systeme in komplexen Katalysatorsystemen [3], besonders in ihrer Wechselwirkung mit Hauptgruppen-Metallen, erschien die genaue röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Molekülstruktur dieser neuen Substanzklasse wie auch der Versuch einer qualitativ-theoretischen Interpretation der Bindungsverhältnisse angebracht. Präparative wie auch spektroskopische Aspekte sind an anderer Stelle veröffentlicht [4].

Experimentelles

Bis[μ -methyl-1.3-dimethyl- h^3 -allyl-nickel](**1**), [4], kristallisiert in dunkelroten, monoklinen Prismen

* *Neue Anschrift:* Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, U.S.A.

** *Neue Anschrift:* Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Universitätsstraße 10, D-7750 Konstanz.

Sonderdruckanforderungen an C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim.

aus Tetrahydrofuran. Sämtliche kristallographischen Untersuchungen wurden an einem in einer Glaskapillare in trockener Argon-Atmosphäre montierten Kristall durchgeführt. Die monokline Gittersymmetrie wie auch angenäherte Zelldaten ergaben sich aus Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen. Genaue Zelldaten ermittelten wir mit Hilfe einer Kleinste-Quadrate-Fehlerrechnung aus 95 Diffraktometer-Setzwinkeln. Informationen über die Elementarzelle sind in Tab. I aufgeführt. Die Instabilität der Verbindung erlaubte nicht die experimentelle Bestimmung der zu 1,373 g/cm³ berechneten Dichte.

Tab. I. Kristalldaten von **1**.

C ₁₂ H ₂₄ Ni ₂	Mol.-Masse = 285,71
$a = 9,9594(9)$	$V = 1382,54$
$b = 9,3895(7)$	$\lambda = 1,54178$ (Cu K α)
$c = 14,8434(8)$	Raumgruppe P2 ₁ /n
$\beta = 95,112(5)$	D _{ber} = 1,373 g/cm ³
	$Z = 4$
	$\mu = 30,746$ cm ⁻¹

Die Intensitäten von 4903 Reflexen hkl , $\bar{h}kl$ sowie $h\bar{k}l$ und $\bar{h}k\bar{l}$ bestimmten wir nach dem Ω -2 θ -Meßverfahren in jeweils zwei in θ limitierten Schalen (CuK α -Strahlung, Nickel-Filter, Raumtemperatur) zwischen $1,0^\circ \leq \theta \leq 42,0^\circ$ und $42,0^\circ \leq \theta \leq 65,0^\circ$. Die Abtast-Weiten in Ω variierten hierbei abhängig von θ CuK α_1 nach $\Omega 0,5^\circ - 0,5 + 0,142 \tan \theta$. Die Festlegung der Untergrundstreuung erfolgte durch 25-proz. Erweiterung der Abtastweite nach beiden Flanken der Reflexprofile. Hierbei variierte die

Abtast-Geschwindigkeit so, daß bei einer maximalen Meßdauer von 1 min/Reflex eine Fehlerbreite $\sigma(I)/I=0,02$ nicht überschritten wurde. In halbstündigen Intervallen erfolgte die Intensitätskontrolle von drei voneinander unabhängigen Monitor-Reflexen (400, 080, 0010), während die Kristalljustage nur in einstündigem Abstand automatisch überprüft – und wenn nötig (Winkelabweichungen $>0,15^\circ$) durch Zentrierung von 25 Reflexen nachjustiert wurde. Eine isotrope (thermische) Zersetzung des Kristalls im Verlauf der Messung machte sich in einem Abfall der Monitor-Intensitäten (für jeweils einen Datensatz max. 12% der Ausgangsintensitäten) deutlich. Dieser Abfall wurde während der Datenreduktion durch ein Rückskalierungsverfahren ausgeglichen. Die Ausmittlung beider unabhängigen Datensätze zu hkl , $\bar{h}k\bar{l}$ lieferte einen Übereinstimmungswert aller mehrfachen Messungen von $R=0,014$. Wir erhielten so 2452 Reflexe, wovon wir 730 als unbeobachtet ($I > 2\sigma(I)$) klassifizierten. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte, nicht jedoch für Absorption ($\mu=30,746\text{ cm}^{-1}$) korrigiert. Die Gewichtung der Reflexe erfolgte nach der Statistik des verwendeten Szintillationszählers zu $w^{-1} = \sigma^2 + (0,02\text{ I})^2$.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Koordinaten beider unabhängigen Nickelatome der asymmetrischen Einheit ergaben sich durch Inspektion der dreidimensionalen Patterson-Synthese. Sämtliche Kohlenstoff-Atomlagen konnten einer mit beiden Schweratomen phasierten Fourier-Synthese entnommen werden. Die anisotrope Verfeinerung (full matrix least squares) dieser Atome ergab einen R -Wert von 0,065. Hiernach ließen sich sämtliche Wasserstoff-Atome lokalisieren, sie wurden mit isotropen Schwingungsparametern (gedämpft) in die abschließende Verfeinerung aufgenommen. Die Verfeinerung der Atomparameter wurde bei einem R -Wert von 0,042 ($R_w=0,049$) mit einer Differenzsynthese, die keine zusätzliche Elektronendichte ergab, abgeschlossen. In der Verfeinerung minimalisierten wir die Funktion $\sum \omega \Delta^2$, wobei $\Delta = |F_o| - |F_c|$ und $\omega = 1/\sigma^2 |F_o|$ definiert war. Wir wendeten Formfaktoren für ungeladene Atome nach Cromer und Waber [5] sowie für Wasserstoff nach Stewart, Davidson und Simpson [6] an. Den Realanteil der anomalen Streuung berücksichtigten wir mit Werten von Cromer und Liberman [7]. Die gefundenen Atomparameter für Lage und Schwingung sind in Tabn. II und III aufgeführt; Listen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden sind auf Wunsch von den Autoren erhältlich (C. K.).

Tab. II. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen ($\times 10000$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni1	695(1)	1751(1)	4195(1)
Ni2	1988(1)	783(1)	3077(1)
C1	— 2204(6)	2958(7)	3812(4)
C2	— 744(5)	3276(4)	4111(3)
C3	— 183(5)	3049(4)	4987(3)
C4	1192(5)	3201(4)	5181(2)
C5	1932(7)	2816(6)	6080(3)
C6	980(7)	654(10)	1037(4)
C7	1992(5)	1235(6)	1742(3)
C8	3126(4)	474(5)	2085(2)
C9	3952(5)	992(5)	2810(3)
C10	5082(6)	124(8)	3270(5)
C11	— 55(5)	588(5)	3089(3)
C12	2371(6)	463(5)	4438(3)
H11	— 2710(40)	3834(47)	3823(26)
H12	— 2266(41)	2651(47)	3220(28)
H13	— 2573(39)	2276(47)	4234(29)
H21	— 388(35)	3937(38)	3734(24)
H31	— 708(33)	2554(37)	5427(23)
H41	1643(34)	3882(37)	4768(24)
H51	2804(43)	2432(50)	5998(29)
H52	2132(38)	3794(45)	6414(27)
H53	1377(41)	2254(46)	6410(28)
H61	70(45)	1007(46)	1133(29)
H62	1155(41)	804(46)	504(31)
H63	955(46)	— 538(51)	964(33)
H71	2000(36)	2312(44)	1793(24)
H81	3168(35)	— 682(43)	1885(25)
H91	3990(32)	2078(39)	2843(23)
H101	4821(46)	— 1006(52)	3185(31)
H102	5121(42)	244(47)	3882(29)
H103	5890(43)	209(47)	3022(29)
H111	— 662(36)	1033(41)	2590(26)
H112	105(36)	— 388(42)	2873(26)
H113	— 627(39)	297(41)	3563(28)
H121	3331(39)	846(38)	4705(25)
H122	1799(36)	265(38)	4923(25)
H123	2627(37)	— 576(41)	4251(26)

Beschreibung der Molekülstruktur

Das Molekül besteht, wie Abb. 1 zeigt, aus zwei Untereinheiten mit angenäherter Symmetrie 2 (C_{2v}).

Abb. 1

Tabelle III. Thermische Parameter (*1000).

Atom	U 1,1	U 2,2	U 3,3	U 1,2	U 1,3	U 2,3
Ni1	89.	51.	57.	— 3.	22.	— 4.
Ni2	87.	57.	56.	0.	22.	— 2.
C1	93.	93.	95.	1.	12.	— 2.
C2	91.	54.	79.	0.	22.	— 4.
C3	90.	53.	60.	— 11.	28.	— 9.
C4	105.	53.	60.	— 8.	19.	— 7.
C5	121.	79.	76.	— 17.	3.	— 14.
C6	113.	188.	58.	20.	11.	— 11.
C7	105.	92.	62.	5.	35.	8.
C8	80.	86.	60.	6.	21.	0.
C9	95.	74.	85.	— 9.	30.	2.
C10	83.	139.	102.	— 0.	4.	2.
C11	96.	76.	78.	— 10.	31.	— 13.
C12	114.	66.	67.	19.	24.	6.
H11	74.					
H12	76.					
H13	77.					
H21	58.					
H31	57.					
H41	58.					
H51	80.					
H52	77.					
H53	77.					
H61	90.					
H62	80.					
H63	101.					
H71	67.					
H81	72.					
H91	54.					
H101	104.					
H102	76.					
H103	80.					
H111	61.					
H112	70.					
H113	71.					
H121	65.					
H122	63.					
H123	74.					

Bei Annahme einer quadratisch planaren Koordination der Nickelatome besetzt jeweils eine h^3 -Allyl-Gruppe zwei Koordinationstellen, während zwei weitere Stellen durch verbrückende Methylgruppen bestimmt sind. Beide Koordinationsebenen (definiert durch $Ni(CH_3)_2$) bilden einen Winkel von $117,5^\circ$

(s. Abb. 2) untereinander. Hierdurch ergibt sich ein kurzer, bindender Ni–Ni-Abstand von 2,371. Eine alternative planare Anordnung beider Systeme ergäbe, unter Annahme gleicher C–Ni–C-Winkel und gleicher Ni–C-Abstände, eine Ni–Ni-Distanz von 2,799. Diese gefundene Abweichung um 0,43 vom letzteren, nahezu nichtbindenden Abstand unter Faltung des Moleküls zeigt eine starke Wechselwirkung beider Nickel-Atome an. Verbrückte Alkylverbindungen der Hauptgruppenmetalle, etwa Hexamethyldialuminium [8], sind durch strenge Planarität charakterisiert. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden brückenständigen Methylgruppen kann ausgeschlossen werden. Auffällig ist eine Asymmetrie der Ni–C-Abstände, beide Ni–C-Abstände zu Ni2 erscheinen gegenüber den äquivalenten Abständen zu Ni1 um 0,15–0,20 verkürzt.

Die Geometrie der h^3 -gebundenen π -Allyl-Gruppierung wurde von uns bereits beschrieben [9], allerdings waren hierbei Ligandeneinflüsse eines *trans*-ständigen Phosphins zu beachten. Im vorliegenden Fall zeigt die geometrische Identität

Abb. 3

beider Gruppen (s. Abb. 3) keine Störung an. Charakteristisch für h^3 -Gruppen sind ungleichartige Metall–C-Abstände mit einer Verkürzung für das

Abb. 2

meso-C-Atom (Mittelwert $1,956$) gegenüber den außenständigen C-Atomen ($2,029 \pm 7$). Der Winkel des delokalisierten Systems beträgt $120,0 \pm 9^\circ$, während sich für die Winkel der terminalen sp^2 – sp^3 -Bindungen ($1,504 \pm 9$) der Mittelwert von $122,9 \pm 6$ ergibt. Das π -gebundene Gerüst weist keine besonderen Asymmetrien auf (C – C $1,386 \pm 5$). Bemerkenswert ist eine gleichsinnige Torsion der terminalen Methylgruppen um $7,5(2)^\circ$ zum Übergangsmetall hin, bezogen auf die Ebene des delokalisierten Systems.

Diskussion

Alkylverbrückung ist im Bereich der Übergangsmetallchemie ein relativ seltenes Phänomen. Während verbrückte Hydridstrukturen häufiger beobachtet werden, wurden bis heute nur die Strukturen von zwei verbrückten Manganalkylverbindungen [10] und eines dimeren Chrom-Komplexes [11] beschrieben.

Metallalkylspezies und koordinativ ungesättigte Verbindungen spielen eine bedeutende Rolle in der Katalyse. Die Untersuchungen von Verbindungen, wie Komplex **1**, die beide Merkmale auf sich vereinigen, sind deshalb von großer Bedeutung. Die Frage, durch welchen elektronischen Mechanismus

die Stabilisierung in diesem Molekül zustande kommt, im speziellen, welcher Natur die Metall/Metall-Wechselwirkung ist und auf welche Weise der stark ungesättigte Charakter durch Dimerisierung kompensiert werden kann, ist sicher von allgemeinem Interesse.

Zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften des alkylverbrückten Ni(II)pentenyl-Dimeren (**1**) wurden Molekularorbital-Berechnungen [12] sowie Fragmentorbitalanalysen [13] nach Extended-Hückel-Methoden durchgeführt. Als Modellkomplex für die Untersuchung wurde die unsubstituierte Bis[$-\mu$ -methyl- h^3 -allyl-nickel]-Verbindung (**2**) mit idealisierten Strukturdaten und einer C_{2v} -Konformation der Methylgruppen gewählt. Der elektronische Aufbau des Gesamtmoleküls läßt sich anschaulich durch Wechselwirkungen eines Bis(allylnickel) $^{2+}$ -Fragments mit einer $(CH_3)_2$ -Gruppierung beschreiben. Das Orbitalschema für das Bis(allylnickel) $^{2+}$ -Fragment, wie es in Abb. 4 wiedergegeben ist, stimmt qualitativ mit den Ergebnissen früherer Arbeiten über L_2M – ML_2 -Systeme [14–16] überein.

Einige allgemeine Merkmale des Aufspaltungsschemas dieses Fragments sind im folgenden zusammengefaßt:

a) Im Gegensatz zu dimeren M_2L_6 -Partikeln [17]

Abb. 4. Wechselwirkungsdiagramm eines Bis(allylnickel)-Fragments mit zwei Methylanionen in der Geometrie von **1**. Nur die wichtigsten Wechselwirkungen sind aufgeführt. Das HOMO von **2** ist durch zwei vertikale Linien gekennzeichnet.

besitzt das Bis(allylnickel)²⁺ nur zwei potentielle Acceptororbitale, die durch repulsive Allylligandbeteiligung von darunter liegenden Orbitalen energetisch separiert sind. Diese beiden Orbitale lassen sich als Inphase- und Gegenphasenkombinationen von Ni d-Hybridfunktionen interpretieren, die durch Zumischen von Allyl/Nickel-Antibindungscharakter in Richtung auf weitere eintretende Liganden hybridisiert sind. Ihre Symmetrieeigenschaften stellen deshalb eine restriktive Bedingung für weitere eintretende Donorliganden dar.

b) Die acht tiefer liegenden Orbitale mit hohem d-Funktionsanteil bilden einen geschlossenen besetzten Block, in dem sämtliche irreduziblen Charaktere von C_{2v} vertreten sind. Folglich sind bei Eintritt weiterer Liganden repulsive 4-Elektronenwechselwirkungen mit gefüllten Orbitalkombinationen unvermeidlich.

Betrachtet man nun die Wechselwirkungen des (Allylnickel)₂²⁺-Restes mit den symmetrieadaptierten Orbitalkombinationen zweier Methylanionen, so fällt auf, daß nur die asymmetrische Kombination der Donorfunktionen (b_2) ein leeres Metallfragmentorbital als Wechselwirkungspartner findet. Die symmetrische (CH_3^-)₂-Kombination (a_1) kann nur in repulsiver Weise mit a_1 -Orbitalen des gefüllten d-Blocks wechselwirken. Allerdings wird diese antibindende Wirkung durch Zumischen von σ_{px} -Charakter der Metalle stark gemindert. Ein solcher Stabilisierungsmechanismus der Metall/Metallwechselwirkung ist nicht überraschend [14]. Abgesehen von diesem Zumischen von Metall/Metall- σ_{px} -Charakter sind die Orbitale von **2**, die durch Wechselwirkung mit dem gefüllten d-Block des Bis(allylnickel)-Fragments hervorgegangen sind, in der Metall/Metall-Bindungsbilanz ausgeglichen; in dem Sinne, daß jedem Metall/Metall-bindenden Orbital eine gefüllte antibindende Kombination gegenübersteht. Zusammen mit dem Ni/Ni- σ_{px} -Bindungscharakter wird die Metall/Metallbindung im wesentlichen von dem oben erwähnten Orbital vom π-Typ (b_2) getragen, das zusätzlich starke bindende Brückenligandbeteiligung trägt. Die Addition dieser beiden Metall/Metall-Bindungsanteile dürfte in etwa

einer Metall/Metall-Einfachbindung entsprechen, was mit dem gefundenen Ni–Ni-Abstand von 2,37 Å übereinstimmen würde. Das potentielle Acceptororbital des Metallfragments vom δ-Typ (a_2) bleibt bei der Wechselwirkung mit den beiden Methylanionen fast ungenutzt; es findet wegen der großen Energieabstände der Ausgangsorbitale nur für eine sehr geringfügige Stabilisierung der asymmetrischen Kombination der CH_3 -π-Orbitale in Ni–Ni-Richtung Verwendung. Schon nach der Elektronenabzählung mit 28 Elektronen sollte **1**, wie auch **2**, ungesättigten Charakter zeigen, der sich durch ein tief liegendes LUMO ausdrückt. Genau das wird auch durch die Modellrechnung belegt: Das eben diskutierte ungenutzte Orbital vom δ-Typ bleibt unbesetzt und tief liegend. Diese Funktion verursacht nun nicht nur die Färbung von Verbindungen vom Typ **1**, sondern erklärt auch die beobachteten leichten Angriffsmöglichkeiten von Donorliganden [1, 2], die dieses dimere Molekül spalten, denn mit einer Besetzung dieser Metall/Metall-antibindenden Funktion durch Donorelektronenpaare bleibt keine signifikante Nickel/Nickel-Bindung übrig.

Eine weitere Konsequenz dieses tief liegenden Orbitals könnten Jahn/Teller-Verzerrungen zweiter Ordnung sein. Sie könnten entweder vom B_2 - oder B_1 -Typ sein, da die HOMO-Zuordnung nicht eindeutig getroffen werden kann. Eine Verzerrung nach B_1 , d. h. die Verschiebung beider Methylgruppen in Richtung auf eines der Metallatome, ist in der oben beschriebenen Strukturermittlung schwach angedeutet.

Aus dem diskutierten Aufspaltungsschema von **2** lassen sich elektronische Voraussetzungen angeben, unter denen verbrückte Strukturen mit 2-Elektronendonatoren, wie z. B. CH_3^- , stabilisiert werden:

a) Nur wenn sehr starke Donatoren mit hoch liegendem Donororbital die Brückenfunktion übernehmen, werden stabilisierende Wechselwirkungen mit den Metallfragmentacceptororbitalen begünstigt, repulsive Interaktionen mit dem gefüllten d-Block zurückgedrängt. Isoelektronische Strukturen, bei denen CH_3^- durch NR_3 oder PR_3 ersetzt ist, sind deshalb nicht zu erwarten.

b) Die Acceptororbitale des Metallfragments müssen vom gefüllten d-Block gut separiert sein. Gute Donorqualitäten der Ligandgruppierungen am Metallfragment sind hierfür eine Vorbedingung.

Schließlich wurde die Potentialenergiefläche für eine Transformation von **2** zu einer Struktur mit einem planaren inneren Metallkohlenstoffgerüst untersucht. **2** ist dabei mit 18 kcal/mol bevorzugt. Das Korrelationsdiagramm für diese Bewegung erwies sich als wenig anschaulich, da es mehrere kompensierende Effekte, aber keine wirklich domi-

nierende Orbitalkonversion im d-Block zeigt. Den größten destabilisierenden Beitrag in der Struktur mit planarem inneren Ring zeigt das höchstliegende, gefüllte b_2 -Orbital durch eine ungünstigere Überlappung der asymmetrischen Kombination der Methyl-donorfunktionen mit dem entsprechenden Ni-Acceptororbital.

Die Autoren (C. K., J. C. S.) danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe. H. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

-
- [1] B. Bogdanović, H. Bönemann und G. Wilke, *Angew. Chem.* **78**, 591 (1966).
[2] H. Schenkluhn, Dissertation, Bochum 1971.
[3] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, 1002 (1973); P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, London 1974.
[4] H. Bönemann, B. Bogdanović, H. Schenkluhn, G. Wilke, C. Krüger und R. Mynott, in Vorbereitung.
[5] D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
[6] R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
[7] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
[8] S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg und R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 16.
[9] B. L. Barnett und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **77**, 407 (1974).
[10] R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2204.
[11] R. A. Andersen, R. A. Jones, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse und K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 283.
[12] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).
[13] R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und C.-C. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7644 (1974); H. Fujimoto und R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **78**, 1167 (1974).
[14] A. Dedieu und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978).
[15] R. H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7240 (1976).
[16] B. L. Barnett, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. H. Summerville und R. Hoffmann, *Chem. Ber.* **110**, 3900 (1977).
[17] D. L. Thorn und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17**, 126 (1978) und weitere dort zitierte Literatur.